

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L12: Entry 7 of 10

File: DWPI

Jul 24, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-179110

DERWENT-WEEK: 198530

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coated cermet body, esp. cutting tool - with first coating of aluminium-
contg. metal oxy:carbide and/or oxy:nitride

INVENTOR: KIEFER, J; PACHER, O ; STAMBERGER, J

PATENT-ASSIGNEE: VER EDELSTAHLWERKE AG (BOHL)

PRIORITY-DATA: 1983AT-0004494 (December 22, 1983)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> EP 149449 A	July 24, 1985	G	022	
<input type="checkbox"/> AT 8304494 A	November 15, 1987		000	
<input type="checkbox"/> DE 3471279 G	June 23, 1988		000	
<input type="checkbox"/> EP 149449 B	May 18, 1988	E	000	

DESIGNATED-STATES: CH DE FR GB IT LI SE CH DE FR GB IT LI SE

CITED-DOCUMENTS:5.Jnl.Ref; DE 2851584 ; EP 31805 ; EP 32887 ; EP 83043 ; EP [83842](#) ;
US 4018631 ; US 4019873 ; US 4416670

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 149449A	December 20, 1984	1984EP-0900252	
EP 149449B	December 20, 1984	1984EP-0890252	

INT-CL (IPC): B23B 27/14; B24D 3/00; B32B 15/00; C22C 29/00; C23C 14/24; C23C 16/30

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 149449A

BASIC-ABSTRACT:

A cermet body, esp. a cutting tool, comprises a substrate, pref. contg. tantalum, which has (a) a first carbide and/or nitride coating contg. oxygen and consisting of at least one layer of oxycarbide, oxynitride or pref. oxycarbonitride of one or more of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta and Cr (pref. Ti or Zr) contg. 0.1-2.5 atom.% Al; and (b) a second oxide coating consisting of at least one layer of aluminium and/or zirconium oxide opt. contg. boride-contg. inclusions. The body is opt. compacted

and/or heat treated. A process for prodn. of the body is also claimed.

ADVANTAGE - Incorporation of aluminium in the first coating gives a practically continuous property gradient throughout the individual layers of the coating so that the desirable properties of the carbide and/or nitride coating are combined synergistically with the excellent wear properties of the oxide coating. The resulting cutting tool gives high cutting speeds, high machining economy and improved service life.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 149449B
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A cermet body, esp. a cutting tool, comprises a substrate, pref. contg. tantalum, which has (a) a first carbide and/or nitride coating contg. oxygen and consisting of at least one layer of oxycarbide, oxynitride or pref. oxycarbonitride of one or more of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta and Cr (pref. Ti or Zr) contg. 0.1-2.5 atom.% Al; and (b) a second oxide coating consisting of at least one layer of aluminium and/or zirconium oxide opt. contg. boride-contg. inclusions. The body is opt. compacted and/or heat treated. A process for prodn. of the body is also claimed.

ADVANTAGE - Incorporation of aluminium in the first coating gives a practically continuous property gradient throughout the individual layers of the coating so that the desirable properties of the carbide and/or nitride coating are combined synergistically with the excellent wear properties of the oxide coating. The resulting cutting tool gives high cutting speeds, high machining economy and improved service life.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L02 M13 P54 P61 P73
CPI-CODES: L02-J01B; L02-J01E; M13-H01;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

Hard metal body, in particular A cutting tool.

Description OF EP0149449

Tungsten carbide body, in particular tungsten carbide cutting tool the invention concerns a tungsten carbide body, in particular a tungsten carbide cutting tool, with coating on basis von Karbiden and/or Nitriden von Elementen aerIV. to VI. Nebengruppees periodic system UN at least a further coating on basis of aluminum miniumoxid and/or zirconium oxide.

Such tools find mentioned in the spanatnebenen material -, in particular metalworking, use, are e.g. trick -, gumption to before all -, and milling tools, milling heads, drills, saws and such. They can further also for not machine cutting deformation, e.g. as stencils, nozzles, press stamp, dies od. such employment to find. It is a large number of coated tungsten carbide bodies with base and usually multi-layer coatings well-known, whereby always the Bestraßen exists, none Schnittgeschwindigkeiten eigllchst small sole-eats to reach and in addition a tool for the order to hubs, whatever high mechanical loads arise, like them to beisielsweise interrupted cut, all efforts is aligned to still increase the service life of the tools and the working on comfort. So 40 18 631 is well-known to make a gumption body with multiple coating with which on a sintered Karbidsubstrateine K is applied arbid -, nitride or Karbonitrid coating, then of the base of elements e.g. on US-HP, as tungsten and cobalt are let eindiffundieren, into the coat, afterwards the coating are oxidized and on the in such a way pre-treated coating an oxidic layer are applied.

Disadvantage of such bodies is that those leg described procedure formed oxide layer decreased to volume around expansion bend in accordance with EF-HP of 32 887solle such features its, if concern is carried for the fact that oxygen bringing in will verhieden at least ion of certain ranges of the base coating, as the base will provide first with a Karbit nitride or a Karbonitrid layer afterwards diffusion taken place from the substrate into the layer or in reverse, according to which a still-wear-firm coating with oxide follows. Before this oxidic layer is applied, the intermediate coating can be anoxidiert from except ago for improvement of the adhesion, however only into the substrate not reaching layer thickness.

It was now found that the problems, which due to the more differently physical and performance characteristics as well as purpose cerium particular situation arise vcn to coatings of hard material bodies with hochverschleissfetsen oxidic external coatings are as far as possible switch offable, if the coating under Einnaltung of certain quantity borders, present at the base and/or substrate, is endowed with an element, which is with it nature related in the external coating present and/or.

Gegenstandf invention is tungsten carbide body, in particular tungsten carbide cutting tool, which initially kind mentioned, which is characterized by it that directly on breath, prefers TA containing, substrate of the base first, oxygen exhibiting, more karbidischeund/oder nitridische coating with at least 0.1 - 2,5Atom-X aluminum exhibiting layer from Oxikarbid, Oxikarbonitrid or Oxinitrid, in particular Oxikarbonitrid, at least one of the elements Ti, Zr, Hf, V, Nb, TA and CR, preferably the titanium or zirconium, is on brought, over which a second, oxidic coating with at least, if necessary boridhaeltige Einlagerunoen exhibiting, layer with an oxide is arranged by aluminum and/or zirconium, and the body nitzebehandelt if necessary The gennten storages exhibit at least substantial portions of Metallborid.

It was found the fact that the installation of aluminum into call-small quantities that-singleelay the inaie first coating the effect then practically stepless characteristic transition to the coating into one another furnish, so that itself the in each case-specific favorable characteristics of karbidischen and/or nitridischen layers synergistically with the excellent Verschleisseigenschafter of oxidic (Aussen)Beschichtungen to combine leaves.

Not only, sondernauc those from the substrate to the coatings is characterised the transitions between the two dominant modes of the coating by flexibility and high adhesion. It was found that a presence of oxygen is aucn in directly layer adjacent on the substrate unproblematic. With the new tungsten carbide body high cutting velocities as well as high working on economics can be achieved with service lives improved at the same time.

If dasOxikarbid, karbonitrid or nitride - particularly preferentially is Oxikarbonitrid - which exhibits first coating a content of aluminum from 0,5 to 2 atom %, particularly safe clinging of the two coatings is ensured, whereby it is to be marked that also with zircon oxide more exhibiting second coating aluminum

is alone the favorable effect of bringing capable.

High service lives despite economically higher chain are to be obtained, if those first two or several layers with Oxikarbid, Oxikarbonitrid or Oxinitrid, preferably Oxikarbonitrid, at least one of the elements specified, whereby that the aluminum content of the individual layers of one to the substrate bordering, if necessary aluminum-free, layer away outward.

In this direction further improvements can be obtained, if that is essentially linear rising aluminum content of the layers of the first coating of directly on the substrates bordering layer after except. The rise of the aluminum content can be practically continuous thereby gradually, or.

It proved in practice as favorable, if that amounts to oxygen content of the Oxikarbid -, Oxikarbonitrid -, or Oxinitrid Schicht(en) of the first coating in each case 0.1 to 8 atom %, preferably 1 to 5 atom %.

In particular with these contents having oxygen in the coating, like sintered, applied on the substrate, under no circumstances unfavorable effect.

Similarly as the presence of aluminum, whose content favorable-proves additionally outward increasing will hold can, it is further technically favorable regarding the transition to the oxidic coating, if the first coating exhibits two or more layers with a Oxikarbid or a Oxikarbonitrid or a Oxinitrid, preferably Oxikarbonitrid, at least one of the elements specified above, whereby that is rising oxygen content of the individual layers away from the layer bordering directly on the substrate outward, whereby still better operational behaviour is attainable, if that is essentially linear increasing oxygen content in the first coating away from the layer bordering directly on the substrate outward, preferably in.

Also very thin Einzel-schichten can be, so that the rise is practically continuous.

For stabilization of the oxidic coating it is favorable, if this and/or at least individual from their layers zirconium from 1 to 20 thread % preferably contains, exhibits and/or exhibits 2 to 5 thread %.

if, as in accordance with a further variant intended, which exhibits second coating two or more oxidic layers, whereby the zirconium content of the individual layers of one is directly to the first coating bordering, subsequently zirconium-free layer away outward rising, the demolition among other things anode to wear-stressed surfaces and thus the still-pending service lives of the tools leave themselves to measure, whereby also of this regard is particularly favorable an essentially linear - gradual or more continuously - rise of the zirconium content. With such a estimation possibility unexpected downtimes are to a large extent avoidable.

It was shown that the deposition of the first coating actually works and/or from their layers with aluminum stabilizing, so that presence of zirconium is actually not urgent it can therefore the oxidic layer of the second coating also a zirconium free layer with alumina, bordering directly on the first coating, be.

Further substantial abrasion resistance increase can be reached, if the boron-containing storages intended in the second coating are such if necessary with aluminum and/or Zirkoniumborid.

In particular by thermal treatment, e.g. by favourable-proves Heisspresser which can be planned can a particularly more in particular still improved group particulars of the coatings erzielt werden. 5 is thus a body of general invention particularly if substrate and Schicht(en) of the first and second coating Diffusionszonen exhibit among themselves in each case.

Further the subject of the invention is a procedure for the production of tungsten carbide bodies, in particular cutting tool body, described before, which taken place concerning applying the single situations in actually well-known way, whereby according to invention a Ausführungsform is preferential, with which outer one, preferably

Tantalum more containing, substrate bodies in gaseous phases a Auscheidungs procedure (CVD procedure) in presence of a Sauerstoff and aluminum, in if necessary quantities changing during the Beschichtungsvorganges, containing gaseous phase a first coating with at least a layer with Oxikarbid, Oxikarbonitrid bzw. lie ernennen themselves oder Oxinitrid, in particular Oxikarbonitrid, at least one in individual metals mentioned are above applied, and after in presence aluminum and/or zirconium as well as boron, of a gaseous phase a second coating with at least one, gegebenenfalls boridhaltige storages

containing, layer with aluminum and/or zirconium oxide, containing in during the coating procedure changing quantities, if necessary if necessary separate, on which the received, coated body if necessary a Nachverdichtungsverfahren, preferably ISO-STATIC pressing, in particular with pressures from 500 to 2500 bar, and/or one-warms and/or heat treatment, vorzugsweise Trrodifusionsbehandlung, in particular temperature of 900 - 1600 C, preferably von 1100 until 1500 C, one subjects.

In order to reach if necessary-desired, essentially linear rise oxygen und/oer aluminum contents within the first coating, it is partful pre, if when separating their monolayers the oxygen - and/or that aluminum content of the gaseous phase during the coating procedure linear or continuously - is increased.

Finally welters in favourable way, aaJ when separating einer zweiten coating with at least two oxidic layers the zirconiums can be intended gene alto of the gaseous phase during the coating procedure, preferably essentially linear, is increased.

Cie invention is described to examples with results from test attempts with the new gumption bodies in the following on the basis vcn.

Example 1: Schneidkoerper from tungsten carbide (85 % WC, 9,5 % TIC # TAC, 5,5 CO) is heated in a furnace under inert gas and/or vacuum on a temperature of 1000 C, treated UN after 60 min long with a gas mixture with 5 % TiCl_4 , 80 % H_2 , 5 % N_2 , 5 % CH_4 and 5 % CO. Afterwards becomes the gas mixture AlCl_3 in quantities of 0,5 % (test series 1a) and outer AlCl_3 referred 1 % (test series 1b with small quantities of CO(jeweils 2 %) added.

For comparison purposes the mixing of AlCl_3 , (test series 1c) the total pressure in the furnace was omitted carries during the treatments 150molar. After one duration of treatment of 210 min formed one which, in each case, on the average with the bodies of the test series 1a with 0,5 Atom% aluminium and with those the Versuchsreihe 1b was endowed with 1,4 Atom% aluminium for about 3 m thick, completely close Oxikarbonitrid layer.

Example 2: Test series 2a gumption body from tungsten carbide (91 %WC, 2,5 % TIC + TAC, 6,5 % CO) in a furnace under inert gas or vacuum on a temperature of 1000 C are heated and according to it 40 minianc with a gas mixture with 8 % TiCl_4 2 % ZrCl_4 , 70 % hydrogen, 15 % N_2 and initially 5 % CO_2 (attempt A) are treated. Afterwards in intervals of in each case 10 min is replaced for 5 min the TiCl_4 by AlCl_3 and increased in each case continuously under appropriate reduction of the H_2 -Gekaltes the content of CO_2 of 5 to 15 %. The total pressure in the furnace amounts to during this treatment 650 mbar after 90 min has itself one about 2,5 m thick Oxinitrid layer, in which that alga stop on the average 0,9 Atom% amounted to, and the oxygen contents of the substrate outward of 0,5 to 3,5 Atom% rose, trained.

Test series 2b one proceeds in the same way, as in test series 2a, however 7,5 became imGasgemisch instead of 15% N_2 ; N_2 and 7,5 % CH_4 assigned. It wira one likewise etwaz, m thick Oxikarbonitrid laminating indicated as essentially similar aluminum contents and oxygen contents, as for attempt 1e, separated on the substrate.

Test series 2c with this test series did not take place Zudotierung from AlCl_3 , however the treatment conditions became in accordance with test series 2a and 2b besbehalten. The received coated material did not contain into its hard material-laminated aluminum.

To mark to aen with aluminum endowed samples in accordance with 2auno 2b is that in directly to the Substratangrenzeneen the layer, into which actually partial aluminium of the later treatment can diffuse analytically aluminum was because of the detection limit.

Example 3: Test series 3a gumption body from tungsten carbide (79 %WC, 10 % TIC + TAC, 11 % CO) in a furnace under inert gas and/or vacuum on a temperature of 10200C are heated, and after 90 min long with a gas mixture with 5 % TiCl_4 , 70 % H_2 and 25 % CH_4 are treated. The operating pressure in the furnace amounts to 200 mbar.

Afterwards the temperature on 10500C erhoehtuod with an operating pressure of 150 mbar is then added 120 min long to the gas mixture under lowering of the hydrogen content in each case 5 % AlCl_3 and 5 % SO_2 in each case 5 min corresponding in each case long alternating.

After one total period trained of 150 min with attempt-pure 3a a Uberzug, that against the exterior surface

an alga stop enriched of 1,5 Atom% aluminium and 6 Atom% oxygen exhibits itself, waenrend name at the substrate aluminum and that oxygen content under 0,1 Atom% lies in each case.

Test series 3b Hiebei was not zudstiert aluminum, however the other Behingungen became in accordance with test series 3a eingehalen.

Example 4: Test series 2a gumption body in accordance with the vorangsgangehen the examples and test series are treated 5 % CO₂ and 5 % ZrCl₄ in a gas mixture with 1 % AlCl₃, 8C % H₂, during 120 min at a temperature of 1020 C, waehrendoessen in regular intervals of 8 min 2 min long the portion of anCO₂ are reduced in each case and by BCl₃ replaced. It werdenaJf the gumption bodies oxidic coats trained, which storages of Boriden of aluminum and/or.

Zirconium exhibit.

Test series 4b with otherwise same procedure does not take place in coating of samples of the test series 1a, 2a Zudotieren from BCl₃.

The characteristics of the received bodies are summarized in a table at the end of the examples.

Example 5: Versuchsreihe 5a gumption body in accordance with preceding examples and test series are aerart treated 5 % ZrCl₄ and 3 into gas mixture with initially 10 % AlCl₃, 70 % hydrogen, 12 % CO₂, a % HC₁ at 1030 C and an operating pressure of 200 mbar that the AlCl₃-Gehalt is reduced continuously during a time from 150 min to 60 % of the Anfangswertes and the content anZrC₁ ent speaking is at the same time increased, so that the sum AlCl₃ - ZrCl, constant remains. It wirdene about 2 m dickeScniet with ZrO₂-reicherer outer zone receive.

Test series 5b the sonstigenBeaingungen is kept in accordance with Versuchsreihe5o, however is missing in the gaseous phase dasZrC₁₄.

The AlCl₃-Gehalt amounted to 12 % and the H₂-Gehalt 73 %. it about 1.5 to 2 m thick an even alumina coat is likewise received.

The results of gumption bodies manufactured by tests aucn after this example are summarized in the table.

With the examination of the gumption bodies the biegebruchfestigkeit, as well as on the basis drehversuchen at grey cast iron 235 HB with 1000 N/mm firmness at testing times of 15 min with cutting velocity of 130 m min⁻¹, became spanquerschnitt A x s = 2.0 x 3,25 mm², the wear mark width in mm, as well as 34 CR Ni Mo 6 on stole 2.0 x 0.25 mm, which determine service life in minjeweis as means of 5 sample gumption bodies with cutting velocities of 140 m min⁻¹, Spaquerschnitt A x s =.

The results show clearly denpcsitiven influence of one A-wesenheit from aluminium in the first coating as well as that from oxygen, wear characteristic improvements by installation the oxidic coats applied by zircon into on the basic coating endowed according to invention with aluminium are reached, likewise by installation of Borid Einlagerung.

The flexibility of the layers and their adhesion attainable by the installation of aluminium into the bottom layer is particularly positive.

TABLE:
EMI13.1

Gumption body	< September > tricks	< September > of	< September > steel	< September > tricks
< September > of	< September > grey cast iron	< September > 235	< September > HB,	
< tb > substrate	< September > coat	< September > biegebruchfestigkeit	< September > 34	< September >
< CR < September > Ni	< September > Mo	< September > 6	< September > wear mark width	
< tb > in accordance with	< September > in accordance with	< September > service life	< September >	
min	< September > in	< September > mm		
< tb >	< September > 1a	< September > 4a	< September > 1290	< September > 35
< tb >	< September > 4b	< September > 1430	< September > 41	< September > 0,36
< tb >	< September > 5a	< September > 1350	< September > 39	< September > 0,34

< tb > < September > 5b < September > 1380 < September > 36 < September > 0,37
< tb > < September > 1b < September > 4a < September > 1390 < September > 33 < September > 0.34 < September > 5a < September > 1420 < September > 32 < September > 0,36
< tb > < September > 1c < September > 4a < September > 1120 < September > 23 < September > 0,40
< tb > < September > 4b < September > - < September > 26 < September > 0,44
< tb > < September > 5a < September > 1030 < September > 20 < September > 0,45
< tb > < September > 5b < September > - < September > 21 < September > 0,40
< tb > < September > 2a < September > 4a < September > 1330 < September > 38 < September > 0,32
< tb > < September > 4b < September > 1510 < September > 40 < September > 0,35
< tb > < September > 5a < September > 1420 < September > 40 < September > 0,34
< tb > < September > 5b < September > 1410 < September > 37 < September > 0,36
< tb >
EMI14.1

Gumption body < September > tricks < September > of < September > steel < September > tricks < September > of < September > grey cast iron < September > 235 < September > HB,
< tb > substrate < September > coat < September > biegebruchfestigkeit < September > 34 < September > CR < September > Ni < September > Mo < September > 6 < September > wear mark width
< tb > in accordance with < September > in accordance with < September > service life < September > min < September > in < September > mm
< tb > 2b < September > 4a < September > 1330 < September > 35 < September > 0,35
< tb > < September > 5a < September > 1360 < September > 36 < September > 0,36
< tb > < September > 5b < September > - < September > - < September > 2c < September > 4a < September > 1160 < September > 25 < September > 0,39
< tb > < September > 4b < September > 1180 < September > 27 < September > 0,42
< tb > < September > 5a < September > 1230 < September > 28 < September > 0,42
< tb > < September > 5b < September > - < September > - < September > 0,42
< tb > 3a < September > 4a < September > 1450 < September > 35 < September > 0,32
< tb > < September > 4b < September > 1520 < September > 36 < September > 0,35
< tb > < September > 5a < September > 1350 < September > 32 < September > 0,37
< tb > < September > 5b < September > 1380 < September > 31 < September > 0,35
< tb > 3b < September > 4a < September > 1210 < September > 23 < September > 0,43
< tb > < September > 5a < September > 1170 < September > 25 < September > 0,45
< tb > < September > 5b < September > 1120 < September > 25 < September > 0,44
< tb >

DATA supplied from the DATA cousin **esp@cenet** - Worldwide

Hard metal body, in particular A cutting tool.

Claims OF EP0149449

Patent claims: 1. Tungsten carbide body, in particular tungsten carbide gumption who < - things, ml coating on basis before carbides and/or nitrides characterized by elements of the IVTH sis 1. Nebengruppe of the periodic system and at least a further coating on basis of < RTI Aluminiumoxic and/or zirconium oxide, dadurch that directly on that, prefers TA containing, substrate of the base first oxygen an exhibiting, karbidische and/or nitridische coating with at least 0.1 - 2.5 atom % aluminum minium exhibiting layer from Oxikarbid, Oxikarbonitrid or Oxinitrid, in particular Oxikarbonitrid, at least one of the elements Ti, Zr, Hf, V, Nb, TA and CR, preferably the Titansooer of zirconium, is applied, over more welher a second, oxidic coating with at least, if necessary berichaehlige storages with oxide is arranged by aluminum and/or zirconium, and the body, if necessary kompaktiert is more uno/oaer heat-treated.

2. Tungsten carbide body after Anspruch 1, through characterized that the Oxikarbid, Oxikarbonitrid or Oxinitrid, in particular Oxikarbonitrid, which exhibits first coating a content of aluminum from 0,5 to 2 Atom-%.

3. Tungsten carbide body according to requirement 1 or 2, by the fact characterized that the first Beschichtungszuei or more layers with Oxikarbid, Oxikarbonitrid or Oxinitrid, preferably Oxikarbonitrid, at least one of the elements specified in the requirement 1 exhibits, whereby that is aluminum content of the individual layers of one directly to the substrate bordering, if necessary aluminum-free, after SchichtweY rising.

4. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 bis 3, by the fact characterized that that is aluminum content of the layers it erste~ coating of directly at those substrate the renzenaan layer outward hini substantial linear rising.

5. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 4, dadurch characterized that that oxygen content of the Oxikarbid -, Oxikarbonitrid or Oxinitrid Schicht(en) of the first coating in each case C, Sis 9 atom t, preferably 1 to 5 atom %, betraeft.

6. tungsten carbide body nacrein nacrein-er the requirements 1 to 5, dadurch gekennzeichnet, since die first coating two or more layers exhibits Oxikarbonitrid with a Oxikarbid or a Oxikarbonitrid or a Oxinitrid, preferably, at least one of the elements specified in the requirement 1, wobei der Sauerstoff-Gehalt der individual layers away from the layer toward outside, bordering directly on the substrate, rising is.

7. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 6, by the fact characterized that that is oxygen content of the layers of the first coating away from the layer bordering directly on the substrate outward in substantial linear rising.

8. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 7, by the fact characterized that the Schicht (en) of the second coating 1 - 20 Gew.-%, preferably 2 to 15 thread % zirconium contains (enthalten) 9. tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 8, by the fact characterized that die zweite coating two or more oxidic layers exhibits, whereby the zirconiums content of the individual layers of one is rising directly to the first coating bordering, gegenfaers mehr zirconium-free, layer away after aussenr '.

10. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 bis 9, by the fact characterized that in the second coating the zirconium content away from to the first coating directly the angrenzenden Oxid layer is outward essentially linear rising.

11. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 10, by it characterized, approx. die erste Beschichtung ' directly bordering oxidic layer of the second coating a zirconium-free alumina layer is.

12. tungsten carbide bodies after one of the requirements 1 to 11, by it characterized, dass diei at least one layer zweiten Beschichtung of the vorhandenen boridhaeltigen storages by Aluminium-und/oder, zirkoniumborid(e) are formed.

13. Tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 12, by the fact characterized that substrate and layer and/or.

Layers of the first and second coating diffusionszonen exhibit.

14. Procedures for the production of a tungsten carbide body after one of the requirements 1 to 13, by it marked that on one, preferably tantalum containing substrate body applies itself after separation (CVD procedure) in present oxygen and aluminum, in if necessary quantities, containing and/or-supplying, changing during the coating procedure, at least one the i requirement 1 of metals mentioned exhibiting gaseous phase a first Beschichtung to along-also a layer with Oxikarbid, Oxikarbonitrid Oxinitric, in particular Oxikarbonitrid, at least one of the metals specified in and I, and afterwards in approximately wait yourself aluminum and/or Zirkoni, as well as e a giving if boron, in if necessary during the coating procedure changing quantities, abstention gaseous phase a second coating with at least one, if necessary boridhaeltige Storages containing layer with aluminum and/or zirconium oxide it is separated on which the received, beschichtete body if necessary a Nachverdichtungsverfahren, preferably a ISO-STATIC to press, in particular with pressures of 500 to 2500 bar, and/or a warming and/or nitrobehandlung, preferably thermodiffusion treatment, in particular Temperatures of 900 - 1600 C, preferably of 1100 1500 C, are subjected.

15. Procedure according to requirement 14, by the fact characterized that when separating a first coating with zuindest two layers the oxygen and/or one increases erAl rinium content of the gaseous phase during the Beschichtungsvorganges, preferably in substantial linear.

15. Procedure after one of the requirements 1 to 2, by the fact characterized that when separating a second coating with at least two oxidic layers the zirconium content of the gaseous phase during the coating procedure, preferably essentially linear, increased ird.

~~~~~  
DATA supplied from the DATA cousin **esp@cenet** - Worldwide

**(12)**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

**(21)** Anmeldenummer: 84890252.4

**(22)** Anmeldetag: 20.12.84

**(51)** Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 32 B 15/00**  
**C 23 C 14/24, C 23 C 14/08**  
**C 22 C 29/00, B 24 D 3/00**

**(30)** Priorität: 22.12.83 AT 4494/83

**(43)** Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.07.85 Patentblatt 85/30

**(84)** Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI SE

**(71)** Anmelder: **VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE**  
**AKTIENGESELLSCHAFT (VEW)**  
Elisabethstrasse 12  
A-1010 Wien(AT)

**(72)** Erfinder: **Kiefer, Johann, Ing.**  
Sölsnitzstrasse 3  
A-8641 St. Marein(AT)

**(72)** Erfinder: **Pacher, Oskar, Dr.**  
Peter Tunner-Gasse 17  
A-8605 Kapfenberg(AT)

**(72)** Erfinder: **Stamberger, Johann, Dipl.-Ing.**  
Werk-VI-Strasse 18/12  
A-8605 Kapfenberg(AT)

**(74)** Vertreter: **Widtmann, Georg, Dr.**  
**Vereinigte Edelstahlwerke Aktiengesellschaft (VEW)**  
Elisabethstrasse 12  
A-1010 Wien(AT)

**(54)** Hartmetallkörper, insbesondere Hartmetall-Schneidwerkzeug.

**(57)** Die Erfindung betrifft einen Hartmetallkörper, insbesondere Hartmetall-Schneidwerkzeug, mit Beschichtung auf Basis von Karbiden und/oder Nitriden von Elementen der IV, bis VI. Nebengruppe des Periodensystems und mindestens einer weiteren Beschichtung auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkonium-oxid, wobei unmittelbar auf dem, bevorzugt Ta enthaltenden, Substrat des Grundkörpers eine erste, Sauerstoff aufweisende, karbidische und/oder nitridische Beschichtung mit zumindest einer 0,1 - 2,5 Atom-% Aluminium aufweisenden Schicht aus Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, zumindest eines der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, vorzugsweise des Titans oder Zirkoniums, aufgebracht ist, über welcher eine zweite, oxidische Beschichtung mit zumindest einer, gegebenenfalls boridhaltige Einlagerungen aufweisenden, Schicht mit Oxid von Aluminium und/oder Zirkonium angeordnet ist, und der Körper, gegebenenfalls kompaktiert und/oder hitzebehandelt ist.

Hartmetallkörper, insbesondere  
Hartmetall-Schneidwerkzeug

Die Erfindung betrifft einen Hartmetallkörper, insbesondere ein Hartmetall-Schneidwerkzeug, mit Beschichtung auf Basis von Karbiden und/oder Nitriden von Elementen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems und mindestens einer weiteren Beschichtung auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumoxid.

Solche Werkzeuge finden vor allem in der spanabhebenden Material-, insbesondere Metallbearbeitung, Verwendung, es seien z.B. Dreh-, Schneid-, und Fräswerkzeuge, Fräsköpfe, Bohrer, Sägen und dgl. genannt. Sie können weiters auch für nicht spanabhebende Verformung, wie z.B. als Matrizen, Düsen, Preßstempel, Gesenke od. dgl. Einsatz finden. Es ist eine große Anzahl von beschichteten Hartmetallkörpern mit Grundkörper und meist mehrlagigen Beschichtungen bekannt, wobei immer das Bestreben besteht, hohe Schnittgeschwindigkeiten bei möglichst geringem Verschleiß zu erreichen und außerdem ein Werkzeug zur Verfügung zu haben, welches auch hohen mechanischen Beanspruchungen, wie sie beispielsweise bei unterbrochenem Schnitt auftreten, standhält. Alle Bestrebungen sind darauf ausgerichtet, die Standzeit der Werkzeuge und den Bearbeitungskomfort immer noch zu erhöhen. So ist z.B. aus der US-PS 40 18 631 bekannt, einen Schneidkörper mit Mehrfachbeschichtung herzustellen, bei dem auf ein gesintertes Karbidsubstrat eine Karbid-, Nitrid- oder Karbonitrid-Beschichtung aufgebracht wird, dann aus dem Grundkörper Elemente, wie Wolfram und Kobalt, in den Überzug eindiffundieren gelassen werden, danach die Beschichtung oxidiert wird und auf die so vorbehandelte Beschichtung eine oxidische Schicht aufgebracht wird. Nachteil solcher Körper ist, daß die beim beschriebenen Vorgang gebildete Oxid-

schicht zu Volumsexpansion neigt. Gemäß EP-PS 32 887 sollen solche Erscheinungen vermindert sein, wenn dafür Sorge getragen ist, daß Sauerstoff-Einbringung zumindest in bestimmte Bereiche der Grundkörper-Beschichtung vermieden wird, indem der Grundkörper zuerst mit einer Karbid-Nitrid- oder Karbonitrid-Schicht versehen wird, danach Diffusion vom Substrat in die Schicht oder umgekehrt erfolgt, wonach eine nochverschleißfeste Beschichtung mit Oxid folgt. Bevor diese oxidische Schicht aufgebracht wird, kann zur Verbesserung der Haftung, jedoch nur in einer das Substrat nicht erreichenden Schichtdicke, die Zwischenbeschichtung von außen her anoxidiert werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Probleme, die infolge der unterschiedlichen physikalischen und Gebrauchseigenschaften sowie Zweckbestimmung der einzelnen Lager von Beschichtungen von Hartstoffkörpern mit hochverschleißfesten oxidischen Außen-Beschichtungen auftreten, weitestgehend ausschaltbar sind, wenn die auf dem Grundkörper bzw. Substrat befindliche Beschichtung unter Einhaltung bestimmter Mengengrenzen mit einem Element, das in der Außenbeschichtung anwesend bzw. mit ihm wesensverwandt ist, dotiert wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Hartmetallkörper, insbesondere ein Hartmetallschneidwerkzeug, der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß unmittelbar auf dem, bevorzugt Ta enthaltenden, Substrat des Grundkörpers eine erste, Sauerstoff aufweisende, karbidische und/oder nitridische Beschichtung mit zumindest einer 0,1 - 2,5 Atom-% Aluminium aufweisenden Schicht aus Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, zumindest eines der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, vorzugsweise des Titans oder Zirkoniums, auf-

gebracht ist, über welcher eine zweite, oxidische Beschichtung mit zumindest einer, gegebenenfalls boridhaltige Einlagerungen aufweisenden, Schicht mit einem Oxid von Aluminium und/oder Zirkonium angeordnet ist, und der Körper gegebenenfalls nitzebehandelt und/oder kompaktiert ist. Die genannten Einlagerungen weisen zumindest wesentliche Anteile Metallborid auf.

Es wurde gefunden, daß der Einbau von Aluminium in den genannten kleinen Mengen in die erste Beschichtung den Effekt dann praktisch stufenlosen Eigenschaftsüberganges der Einzellagen der Beschichtung ineinander erbringt, so daß sich die jeweils spezifischen günstigen Eigenschaften von karbidischen und/oder nitridischen Schichten synergistisch mit den ausgezeichneten Verschleißeigenschaften von oxidischen (Außen)Beschichtungen kombinieren lassen.

Nicht nur die Übergänge zwischen den beiden Haupt-Typen der Beschichtung, sondern auch jener vom Substrat zu den Beschichtungen zeichnet sich durch Flexibilität und hohe Haftung aus. Es wurde gefunden, daß eine Anwesenheit von Sauerstoff auch in unmittelbar an das Substrat angrenzender Schicht unproblematisch ist. Mit den neuen Hartmetallkörpern können hohe Schnittgeschwindigkeiten sowie hohe Bearbeitungsökonomie bei gleichzeitig verbesserten Standzeiten erreicht werden.

Wenn das Oxikarbid, -karbonitrid oder -nitrid - besonders bevorzugt ist Oxikarbonitrid - der ersten Beschichtung einen Gehalt an Aluminium von 0,5 bis 2 Atom-% aufweist, ist besonders sicheres Haften der beiden Beschichtungen gewährleistet, wobei anzumerken ist, daß auch bei Zirkonoxid aufweisender zweiter Beschichtung Aluminium allein den günstigen Effekt zu bringen imstande ist.

Hohe Standzeiten trotz ökonomisch hoher Schnittgeschwindigkeiten sind zu erzielen, wenn die erste Beschichtung zwei

oder mehrere Schichten mit Oxikarbid, Oxikarbonitrid  
oder Oxinitrid, vorzugsweise Oxikarbonitrid, zumindest  
eines der oben genannten Elemente aufweist, wobei der  
Aluminium-Gehalt der einzelnen Schichten von einer un-  
mittelbar an das Substrat grenzenden, gegebenenfalls  
aluminiumfreien, Schicht weg nach außen hin steigend  
ist.

In dieser Richtung weitere Verbesserungen können erzielt  
werden, wenn der Aluminium-Gehalt der Schichten der  
ersten Beschichtung von der unmittelbar an das Substrat  
grenzenden Schicht nach außen hin im wesentlichen linear  
steigend ist. Der Anstieg des Aluminium-Gehaltes kann  
dabei stufenweise, oder praktisch kontinuierlich sein.

Es hat sich in der Praxis als günstig erwiesen, wenn der  
Sauerstoff-Gehalt der Oxikarbid-, Oxikarbonitrid-, oder  
Oxinitrid-Schicht(en) der ersten Beschichtung jeweils  
0,1 bis 3 Atom-%, vorzugsweise 1 bis 5 Atom-%, beträgt.  
Insbesondere bei diesen Gehalten hat Sauerstoff in der  
auf das Substrat aufgetragenen Beschichtung, wie sich  
zeigte, keinesfalls nachteilige Wirkung.

Ähnlich wie das Vorhandensein von Aluminium, dessen Gehalt  
günstigerweise zusätzlich nach außen hin ansteigend ge-  
halten werden kann, ist es im Hinblick auf den Übergang  
zum oxidischen Überzug hin weiters technisch vorteil-  
haft, wenn die erste Beschichtung zwei oder mehr Schichten  
mit einem Oxikarbid oder Oxikarbonitrid oder Oxinitrid,  
vorzugsweise Oxikarbonitrid, zumindest eines der oben ge-  
nannten Elemente aufweist, wobei der Sauerstoff-Gehalt  
der einzelnen Schichten von der unmittelbar an das Substrat  
grenzenden Schicht weg nach außen hin steigend ist, wobei  
noch besseres Betriebsverhalten erzielbar ist, wenn der



Sauerstoffgehalt in der ersten Beschichtung von der unmittelbar an das Substrat grenzenden Schicht weg nach außen, vorzugsweise im wesentlichen linear-steigend ist. Dabei können auch sehr dünne Einzelschichten vorhanden sein, 5 sodaß der Anstieg praktisch kontinuierlich ist.

Für eine hohne Stabilisierung der oxidischen Beschichtung ist es vorteilhaft, wenn diese bzw. zumindest einzelne von deren Schichten Zirkonium von 1 bis 20 Gew.-% vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, aufweist bzw. aufweisen. 10

wenn, wie gemäß einer weiteren Variante vorgesehen, die zweite Beschichtung zwei oder mehr oxidische Schichten aufweist, wobei der Zirkonium-Gehalt der einzelnen 15 Schichten von einer unmittelbar an die erste Beschichtung grenzenden, gegebenenfalls zirkonium-freien Schicht weg nach außen hin steigend ist, lassen sich u.a. die Abtragung an den verschleißbeanspruchten Flächen und damit die noch ausstehenden Standzeiten der Werkzeuge abschätzen, 20 wobei auch in dieser Hinsicht ein im wesentlichen linearer - stufenweiser oder kontinuierlicher - Anstieg des Zirkoniumgehaltes besonders günstig ist. Mit einer solchen Abschätzungsmöglichkeit sind unbeabsichtigte Stillstandzeiten weitgehend vermeidbar.

25

Es hat sich gezeigt, daß die Dotation der ersten Beschichtung bzw. von deren Schichten mit Aluminium an sich stabilisierend wirkt, sodaß Anwesenheit von Zirkonium an sich nicht dringlich ist, es kann daher die an die 30 erste Beschichtung unmittelbar angrenzende oxidische Schicht der zweiten Beschichtung auch eine zirkonium-freie Schicht mit Aluminiumoxid sein.

Weitere wesentliche Verschleißfestigkeitserhöhung läßt sich erreichen, wenn die in der zweiten Beschichtung gegebenenfalls vorgesehenen boridhaltigen Einlagerungen solche mit Aluminium- und/oder Zirkoniumborid sind.

5

Insbesondere durch Wärmebehandlung, z.B. durch ein vorteilhafterweise vorzusehendes Heißpresser kann ein besonders inniger noch verbesserter Verbund der einzelnen Lagen der Beschichtungen erzielt werden. Es ist also ein  
10 Körper gemäß der Erfindung besonders bevorzugt, wenn Substrat und Schicht(en) der ersten und zweiten Beschichtung jeweils untereinander Difusionszonen aufweisen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
15 Herstellung von wie bisher beschriebenen Hartmetallkörpern, insbesondere Schneidwerkzeugkörpern, welches bezüglich der Aufbringung der Einzel-Lagen in an sich bekannter Weise erfolgt, wobei erfindungsgemäß eine Ausführungsform bevorzugt ist, bei welcher auf einem, vorzugsweise  
20 Tantal erhaltenden, Substratkörper nach einem Gasphasen-Abscheidungs-Verfahren (CVD-Verfahren) in Gegenwart einer Sauerstoff und Aluminium, in gegebenenfalls sich während des Beschichtungsvorganges ändernden Mengen, enthaltenden bzw. liefernden Gasphase eine erste Beschichtung mit zu-  
25 mindest einer Schicht mit Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, zumindest eines der oben im einzelnen genannten Metalle aufgebracht wird, und danach in Gegenwart einer Aluminium und/oder Zirkonium sowie gegebenenfalls Bor, in gegebenenfalls während des  
30 Beschichtungsvorganges sich ändernden Mengen enthaltenden Gasphase eine zweite Beschichtung mit zumindest einer, gegebenenfalls boridhaltige Einlagerungen enthaltenden, Schicht mit Aluminium- und/oder Zirkoniumoxid abgeschieden wird, worauf der erhaltene, beschichtete Körper gegebenenfalls

5 einem Nachverdichtungsvorgang, vorzugsweise einem isostatischen Pressen, insbesondere bei Drucken von 500 bis 2500 bar, und/oder einer Wärme- bzw. Hitzebehandlung, vorzugsweise Thermodiffusionsbehandlung, insbesondere bei Temperaturen von 900 - 1600°C, vorzugsweise von 1100 bis 1500°C, unterworfen wird.

10 Um gegebenenfalls gewünschten, im wesentlichen linearen Anstieg des Sauerstoff- und/oder Aluminiumgehaltes innerhalb der ersten Beschichtung zu erreichen, ist es vorteilhaft, wenn bei Abscheiden von deren Einzelschichten der Sauerstoff - und/oder der Aluminiumgehalt der Gasphase während des Beschichtungsvorganges linear-stufenweise oder kontinuierlich - gesteigert wird.

15 Schließlich kann weiters in vorteilhafter Weise vorgesehen sein, daß beim Abscheiden einer zweiten Beschichtung mit zumindest zwei oxidischen Schichten der Zirkonium-Gehalt der Gasphase während des Beschichtungsvorganges, 20 vorzugsweise im wesentlichen linear, gesteigert wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen mit Ergebnissen aus Testversuchen mit den neuen Schneidkörpern erläutert.

Beispiel 1:

Schneidkörper aus Hartmetall (85 % WC, 9,5 % TiC + TaC, 5,5 % Co) werden in einem Ofen unter Schutzgas bzw. Vakuum auf eine Temperatur von 1000°C aufgeheizt, und danach 60 min lang mit einem Gasgemisch mit 5 % TiCl<sub>4</sub>, 80 % H<sub>2</sub>, 5 % N<sub>2</sub>, 5 % CH<sub>4</sub> und 5 % CO behandelt. Danach wird dem Gasgemisch AlCl<sub>3</sub> in Mengen von 0,5 % (Versuchsreihe 1a) und 1 % (Versuchsreihe 1b) mit geringen Mengen CO (jeweils 2 %) bezogen auf AlCl<sub>3</sub> zugemischt.

10

Für Vergleichszwecke unterblieb die Zumischung von AlCl<sub>3</sub>. (Versuchsreihe 1c)

Der Gesamtdruck im Ofen trägt während den Behandlungen 150 mbar. Nach einer Behandlungsdauer von 210 min hat sich eine etwa 3 µm dicke, völlig dichte Oxikarbonitrid-Schicht gebildet, die, jeweils im Mittel bei den Körpern der Versuchsreihe 1a mit 0,5 Atom% Al und bei jenen der Versuchsreihe 1b mit 1,4 Atom% Al dotiert war.

20 Beispiel 2:Versuchsreihe 2a

Schneidkörper aus Hartmetall (91 % WC, 2,5 % TiC + TaC, 6,5 % Co) werden in einem Ofen unter Schutzgas oder Vakuum auf eine Temperatur von 1000°C aufgeheizt und danach 40 min lang mit einem Gasgemisch mit 8 % TiCl<sub>4</sub>, 2 % ZrCl<sub>4</sub>, 70 % Wasserstoff, 15 % N<sub>2</sub> und anfänglich 5 % CO<sub>2</sub> (Versuch A) behandelt. Danach wird in Intervallen von jeweils 10 min jeweils für 5 min das TiCl<sub>4</sub> durch AlCl<sub>3</sub> ersetzt und kontinuierlich wird unter entsprechender Reduktion des H<sub>2</sub>-Gehaltes der Gehalt an CO<sub>2</sub> von 5 auf 15 % gesteigert. Der Gesamtdruck im Ofen beträgt während dieser Behandlung 650 mbar. Nach 90 min hat sich eine etwa 2,5 µm dicke Oxinitrid-

30

Schicht, in welcher der Al-Gehalt durchschnittlich 0,9 Atom% betrug, und der Sauerstoff-Gehalt vom Substrat nach außen hin von 0,5 auf 3,5 Atom% anstieg, ausgebildet.

#### 5 Versuchsreihe 2b

Es wird in gleicher Weise vorgegangen, wie in Versuchsreihe 2a, jedoch wurden statt 15 % N<sub>2</sub> im Gasgemisch 7,5 % N<sub>2</sub> und 7,5 % CH<sub>4</sub> eingesetzt. Es wird eine ebenfalls etwa 2,5 µm dicke Oxikarbonitrid-Schichte mit im wesentlichen ähnlichen Aluminiumgehalten und Sauerstoffgehalten, wie für Versuch 2a angegeben, auf dem Substrat abgeschieden.

#### Versuchsreihe 2c

Bei dieser Versuchsreihe erfolgte keine Zudosierung von AlCl<sub>3</sub>, jedoch wurden die Behandlungsbedingungen gemäß Versuchsreihe 2a und 2b beibehalten. Das erhaltene beschichtete Material enthielt in seiner Hartstoffschichte kein Aluminium.

Zu den mit Aluminium dotierten Proben gemäß 2a und 2b ist anzumerken, daß in der direkt an das Substrat angrenzenden Schicht, in die an sich teilweise Aluminium von der späteren Behandlung eindiffundieren kann, analytisch Aluminium an der Nachweisgrenze lag.

25

#### Beispiel 3:

#### Versuchsreihe 3a

Schneidkörper aus Hartmetall (79 % WC, 10 % TiC + TaC, 11 % Co) werden in einem Ofen unter Schutzgas bzw. Vakuum auf eine Temperatur von 1020°C aufgeheizt, und danach 90 min lang mit einem Gasgemisch mit 5 % TiCl<sub>4</sub>, 70 % H<sub>2</sub> und 25 % CH<sub>4</sub> behandelt. Der Arbeitsdruck im Ofen beträgt 200 mbar. Danach wird die Temperatur auf 1050°C erhöht und bei einem Arbeitsdruck von 150 mbar werden dann 120 min lang dem

Gasgemisch unter jeweils entsprechender Senkung des Wasserstoff-Gehaltes jeweils 5 %  $\text{AlCl}_3$  und 5 %  $\text{CO}_2$  jeweils 5 min lang alternierend zugesetzt.

- 5 Nach einer Gesamtdauer von 150 min hat sich bei Versuchsreihe 3a ein Überzug ausgebildet, der gegen die Außenfläche hin einen Al-Gehalt von 1,5 Atom% Al und 6 Atom% Sauerstoff angereichert aufweist, während nahe am Substrat Al- und der Sauerstoff-Gehalt jeweils unter 0,1 Atom% liegen.

10

#### Versuchsreihe 3b

Hierbei wurde kein Aluminium zudosiert, jedoch wurden die sonstigen Bedingungen gemäß Versuchsreihe 3a eingehalten.

#### 15 Beispiel 4:

##### Versuchsreihe 4a

- Schneidkörper gemäß den vorangegangenen Beispielen und Versuchsreihen werden in einem Gasgemisch mit 10 %  $\text{AlCl}_3$ , 80 %  $\text{H}_2$ , 5 %  $\text{CO}_2$  und 5 %  $\text{ZrCl}_4$  während 120 min bei einer
- 20 Temperatur von  $1020^\circ\text{C}$  behandelt, währenddessen in regelmäßigen Abständen von 8 min jeweils 2 min lang der Anteil an  $\text{CO}_2$  reduziert und durch  $\text{BCl}_3$  ersetzt wird. Es werden auf den Schneidkörpern oxidische Überzüge ausgebildet, welche Einlagerungen von Boriden des Aluminiums bzw.
- 25 Zirkoniums aufweisen.

##### Versuchsreihe 4b

- Bei sonst gleichem Vorgehen erfolgt bei Beschichtung von Proben der Versuchsreihe 1a, 2a kein Zudosieren von  $\text{BCl}_3$ .
- 30 Die Eigenschaften der erhaltenen Körper sind in einer Tabelle am Ende der Beispiele zusammengefaßt.



Beispiel 5:Versuchsreihe 5a

Schneidkörper gemäß der vorangegangenen Beispielen und Versuchsreihen werden in einem Gasgemisch mit anfänglich  
5 10 %  $\text{AlCl}_3$ , 70 % Wasserstoff, 12 %  $\text{CO}_2$ , 5 %  $\text{ZrCl}_4$  und  
3 %  $\text{HCl}$  bei  $1030^\circ\text{C}$  und einem Arbeitsdruck von 200 mbar  
derart behandelt, daß der  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt kontinuierlich  
während einer Zeit von 150 min auf 60 % des Anfangswertes  
reduziert wird und gleichzeitig der Gehalt an  $\text{ZrCl}_4$  ent-  
10 sprechend gesteigert wird, sodaß die Summe  $\text{AlCl}_3 + \text{ZrCl}_4$   
konstant bleibt. Es wird eine etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicke Schicht mit  
 $\text{ZrO}_2$ -reicherer Außenzone erhalten.

Versuchsreihe 5b

15 Es werden die sonstigen Bedingungen gemäß Versuchsreihe  
5a eingehalten, jedoch fehlte in der Gasphase das  $\text{ZrCl}_4$ .  
Der  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt betrug 12 % und der  $\text{H}_2$ -Gehalt 73 %. Es  
wird ebenfalls ein etwa  $1,5$  bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicker gleichmäßiger  
Aluminiumoxidüberzug erhalten.

20

Die Ergebnisse von Tests auch nach diesem Beispiel herge-  
stellter Schneidkörper sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Bei der Prüfung der Schneidkörper wurde die Biegebruch-  
25 festigkeit, sowie anhand von Drehversuchen an Grauguß  
235 HB mit  $1000\text{ N/mm}^2$  Festigkeit bei Testzeiten von 15 min  
mit Schnittgeschwindigkeit von  $130\text{ m min}^{-1}$ , Spanquerschnitt  
 $a \times s = 2,0 \times 0,25\text{ mm}^2$ , die Verschleißmarkenbreite in mm,  
sowie an Stahl 34 Cr Ni Mo 6 bei Schnittgeschwindigkeiten  
30 von  $140\text{ m min}^{-1}$ , Spanquerschnitt  $a \times s = 2,0 \times 0,25\text{ mm}^2$ ,  
die Standzeit in min jeweils als Mittel von 5 Probeschneid-  
körpern ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich den positiven Einfluß einer Anwesenheit von Al in der ersten Beschichtung sowie jenen von Sauerstoff. Verschleißeigenschaften-Verbesserungen werden durch Einbau von Zirkon in die auf die erfindungsgemäße mit Al dotierte Grundbeschichtung aufgetragenen oxidischen Überzüge erreicht, ebenso durch Einbau von Borid-Einlagerungen.

Besonders positiv ist die durch den Einbau von Al in die Grundsicht erreichbare Flexibilität der Schichten und deren Haftung.

TABELLE:  
=====

| Schneidkörper     |                  | Biegebruchfestigkeit<br>in N/mm <sup>2</sup> | Drehen von Stahl<br>34 Cr Ni Mo 6<br>Standzeit min | Drehen von Grauguß 235 HB,<br>Verschleißmarkenbreite<br>in mm |
|-------------------|------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Substrat<br>gemäß | Überzug<br>gemäß |                                              |                                                    |                                                               |
| 1a                | 4a               | 1290                                         | 35                                                 | 0,33                                                          |
|                   | 4b               | 1430                                         | 41                                                 | 0,36                                                          |
|                   | 5a               | 1350                                         | 39                                                 | 0,34                                                          |
|                   | 5b               | 1380                                         | 36                                                 | 0,37                                                          |
| 1b                | 4a               | 1390                                         | 33                                                 | 0,34                                                          |
|                   | 5a               | 1420                                         | 32                                                 | 0,36                                                          |
| 1c                | 4a               | 1120                                         | 23                                                 | 0,40                                                          |
|                   | 4b               | -                                            | 26                                                 | 0,44                                                          |
|                   | 5a               | 1030                                         | 20                                                 | 0,45                                                          |
|                   | 5b               | -                                            | 21                                                 | 0,40                                                          |
| 2a                | 4a               | 1330                                         | 38                                                 | 0,32                                                          |
|                   | 4b               | 1510                                         | 40                                                 | 0,35                                                          |
|                   | 5a               | 1420                                         | 40                                                 | 0,34                                                          |
|                   | 5b               | 1410                                         | 37                                                 | 0,36                                                          |

| Schneidkörper     |                  | Biegebruchfestigkeit<br>in N/mm <sup>2</sup> | Drehen von Stahl<br>34 Cr Ni Mo 6<br>Standzeit min | Drehen von Grauguß 235 HB,<br>Verschleißmarkenbreite<br>in mm |
|-------------------|------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Substrat<br>gemäß | Überzug<br>gemäß |                                              |                                                    |                                                               |
| 2b                | 4a               | 1330                                         | 35                                                 | 0,35                                                          |
|                   | 5a               | 1360                                         | 36                                                 | 0,36                                                          |
|                   | 5b               | -                                            | -                                                  | -                                                             |
|                   | 4a               | 1160                                         | 25                                                 | 0,39                                                          |
| 2c                | 4b               | 1180                                         | 27                                                 | 0,42                                                          |
|                   | 5a               | 1230                                         | 28                                                 | 0,42                                                          |
|                   | 5b               | -                                            | -                                                  | 0,42                                                          |
|                   | 4a               | 1450                                         | 35                                                 | 0,32                                                          |
| 3a                | 4b               | 1520                                         | 36                                                 | 0,35                                                          |
|                   | 5a               | 1350                                         | 32                                                 | 0,37                                                          |
|                   | 5b               | 1380                                         | 31                                                 | 0,35                                                          |
|                   | 4a               | 1210                                         | 23                                                 | 0,43                                                          |
| 3b                | 5a               | 1170                                         | 25                                                 | 0,45                                                          |
|                   | 5b               | 1120                                         | 25                                                 | 0,44                                                          |

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Hartmetallkörper, insbesondere Hartmetall-Schneidwerkzeug, mit Beschichtung auf Basis von Karbiden und/oder Nitriden von Elementen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems und mindestens einer weiteren Beschichtung  
5 auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar auf dem, bevorzugt Ta enthaltenden, Substrat des Grundkörpers eine erste, Sauerstoff aufweisende, karbidische und/oder nitridische Beschichtung mit zumindest einer 0,1 - 2,5 Atom-% Aluminium aufweisenden Schicht aus Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, zumindest  
10 eines der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, vorzugsweise des Titans oder Zirkoniums, aufgebracht ist, über welcher eine zweite, oxidische Beschichtung mit zumindest  
15 einer, gegebenenfalls borichaltige Einlagerungen aufweisenden, Schicht mit Oxid von Aluminium und/oder Zirkonium angeordnet ist, und der Körper, gegebenenfalls kompaktiert und/oder hitzebehandelt ist.
- 20 2. Hartmetallkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, der ersten Beschichtung einen Gehalt an Aluminium von 0,5 bis 2 Atom-% aufweist.
- 25 3. Hartmetallkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Beschichtung zwei oder mehr Schichten mit Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, vorzugsweise Oxikarbonitrid, zumindest eines der im Anspruch 1 genannten Elemente aufweist, wobei der Aluminium-Gehalt der  
30 einzelnen Schichten von einer unmittelbar an das Substrat grenzenden, gegebenenfalls aluminiumfreien, Schicht weg nach außen hin steigend ist.

4. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminium-Gehalt der Schichten der ersten Beschichtung von der unmittelbar an das Substrat grenzenden Schicht nach außen hin im wesentlichen linear  
5 steigend ist.
5. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff-Gehalt der Oxikarbid-, Oxikarbonitrid- oder Oxinitrid-Schicht(en) der  
10 ersten Beschichtung jeweils 0,1 bis 8 Atom-%, vorzugsweise 1 bis 5 Atom-%, beträgt.
6. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Beschichtung zwei oder  
15 mehr Schichten mit einem Oxikarbid oder Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, vorzugsweise Oxikarbonitrid, zumindest eines der im Anspruch 1 genannten Elemente aufweist, wobei der Sauerstoff-Gehalt der einzelnen Schichten von der unmittelbar an das Substrat grenzenden Schicht weg nach  
20 außen hin steigend ist.
7. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt der Schichten der ersten Beschichtung von der unmittelbar an das Substrat  
25 grenzenden Schicht weg nach außen hin im wesentlichen linear steigend, ist.
8. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht(en) der zweiten Beschichtung 1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, Zirkonium enthält (enthalten).
- 30 9. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Beschichtung zwei oder



mehr oxidische Schichten aufweist, wobei der Zirkonium-Gehalt der einzelnen Schichten von einer unmittelbar an die erste Beschichtung grenzenden, gegebenenfalls zirkonium-freien, Schicht weg nach außen hin steigend ist.

5  
10. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Beschichtung der Zirkonium-Gehalt von der an die erste Beschichtung unmittelbar angrenzenden Oxid-Schicht weg nach außen  
10 hin im wesentlichen linear steigend ist.

11. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die an die erste Beschichtung unmittelbar angrenzende oxidische Schicht der zweiten Be-  
15 schichtung eine zirkonium-freie Aluminiumoxid-Schicht ist.

12. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in mindestens einer Schicht der zweiten Beschichtung vorhandenen boridhaltigen  
20 Einlagerungen durch Aluminium-und/oder Zirkoniumborid(e) gebildet sind.

13. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Substrat und Schicht bzw.  
25 Schichten der ersten und zweiten Beschichtung Diffusionszonen aufweisen.

14. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
30 daß auf einem, vorzugsweise Tantal enthaltenden Substratkörper nach einem Gasphasen-Abscheidungs-Verfahren (CVD-Verfahren) in Gegenwart einer Sauerstoff und Aluminium, in gegebenenfalls sich während des Beschichtungsvorganges ändernden Mengen, enthaltenden bzw. liefernden, zumindest eines der

in Anspruch 1 genannten Metalle aufweisenden Gasphase eine erste Beschichtung mit zumindest einer Schicht mit Oxikarbid, Oxikarbonitrid oder Oxinitrid, insbesondere Oxikarbonitrid, zumindest eines der im Anspruch 1 genannten Metalle aufgebracht wird, und danach in Gegenwart einer Aluminium und/oder Zirkonium, sowie gegebenenfalls Bor, in gegebenenfalls während des Beschichtungs-  
vorganges sich ändernden Mengen, enthaltenden Gasphase eine zweite Beschichtung mit zumindest einer, gegebenenfalls boridhaltige Einlagerungen enthaltenden Schicht  
mit Aluminium- und/oder Zirkoniumoxid abgeschieden wird,  
worauf der erhaltene, beschichtete Körper gegebenenfalls einem Nachverdichtungs Vorgang, vorzugsweise einem isostatischen Pressen, insbesondere bei Drucken von 500 bis 2500 bar, und/oder einer Wärme- bzw. Hitzebehandlung, vorzugsweise Thermodiffusionsbehandlung, insbesondere bei  
Temperaturen von 900 - 1600°C, vorzugsweise von 1100 - 1500°C, unterworfen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß beim Abscheiden einer ersten Beschichtung mit zumindest zwei Schichten der Sauerstoff- und/oder der Aluminium-Gehalt der Gasphase während des Beschichtungs-  
vorganges, vorzugsweise im wesentlichen linear, gesteigert wird.

25

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim Abscheiden einer zweiten Beschichtung mit zumindest zwei oxidischen Schichten der Zirkonium-Gehalt der Gasphase während des Beschichtungs-  
vorganges, vorzugsweise im wesentlichen linear, gesteigert wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0149449

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                            |                                           | EP 84890252.4                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                        | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)                                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP - A1 - O 083 842 (GENERAL ELECTRIC COMPANY)<br>* Zusammenfassung; Patentansprüche 1,4,5,9 *             | 1-16                                      | B 32 B 15/00<br>C 23 C 14/24<br>C 23 C 14/08<br>C 22 C 29/00<br>B 24 D 3/00 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DE - B2 - 2 851 584 (FRIED. KRUPP GMBH)<br>* Patentansprüche 1,2; Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 4 * | 1-16                                      |                                                                             |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP - A1 - O 032 887 (SANDVIK AKTIEBOLAG)<br>* Patentansprüche *                                            | 14,16                                     |                                                                             |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US - A - 4 018 631 (HALE)<br>* Patentansprüche *                                                           | 14,16                                     |                                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US - A - 4 019 873 (REITER)<br>* Zusammenfassung *                                                         | 1                                         |                                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP - A1 - O 083 043 (METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT)<br>* Patentansprüche 1,9 *                           | 1-16                                      |                                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP - A1 - O 031 805 (VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE)<br>* Zusammenfassung *                                     | 1,14-16                                   |                                                                             |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                            |                                           |                                                                             |
| Recherchenort<br>WIEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                            | Abschlußdatum der Recherche<br>19-04-1985 | Prüfer<br>ONDER                                                             |
| <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> |                                                                                                            |                                           |                                                                             |



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0149449**  
Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                       |                                                  | EP 84890252.4                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                   | Betrifft Anspruch                                | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Field C, Band 7, Nr. 19, 25. Jänner 1983<br>THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT<br>Seite 60 C 147<br>* Kokai-Nr. 57-174 453 (SUMITOMO) *<br>--  | 1-14                                             | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Field C, Band 7, Nr. 252, 9. November 1983<br>THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT<br>Seite 14 C 194<br>* Kokai-Nr. 58-136 767 (HITACHI) *<br>-- | 1-13                                             |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Field C, Band 7, Nr. 252, 9. November 1983<br>THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT<br>Seite 15 C 194<br>* Kokai-Nr. 58-136 770 (HITACHI) *<br>-- | 1-13                                             |                                           |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                       |                                                  |                                           |
| Recherchenort<br><b>WIEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                       | Abschlußdatum der Recherche<br><b>19-04-1985</b> | Prüfer<br><b>ONDER</b>                    |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b><br/>           X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>           Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>           A : technologischer Hintergrund<br/>           O : mündliche Offenbarung<br/>           P : Zwischenliteratur<br/>           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze         </div> <div>           E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>           D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>           L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>           &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument         </div> </div> |                                                                                                                                                                                                       |                                                  |                                           |



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0149449

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                    |                                           | EP 84890252.4                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Field C, Band 7, Nr. 77, 30. März 1983<br><br>THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT<br>Seite 9 C 159<br><br>* Kokai-Nr. 58-6 969 (MITSUBISHI) *<br><br>--      | 1-13                                      |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Field C, Band 6, Nr. 186, 22. September 1982<br><br>THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT<br>Seite 7 C 126<br><br>* Kokai-Nr. 57-98 670 (SUMITOMO) *<br><br>-- | 1-13                                      |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US - A - 4 416 670 (SARIN)<br><br>* Spalte 1, Zeilen 54-65 *<br><br>----                                                                                                                                           | 1                                         |                                          |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                    |                                           |                                          |
| Recherchenort<br>WIEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                    | Abschlußdatum der Recherche<br>19-04-1985 | Prüfer<br>ONDER                          |
| <div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div> |                                                                                                                                                                                                                    |                                           |                                          |